

ABSTRACT ATTACHED

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—151217

⑤ Int. Cl.³
B 29 D 7/00
C 08 L 1/00

識別記号
BCY

庁内整理番号
6653—4F
6958—4J

⑬ 公開 昭和58年(1983)9月8日

発明の数 3
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ セルロースドープから得られる繊維及びフィルム

② 特 願 昭57—34068

② 出 願 昭57(1982)3月5日

⑦ 発 明 者 梶田修司
高槻市八丁畷町11番7号旭化成

工業株式会社内

⑦ 発 明 者 岡島邦彦
高槻市八丁畷町11番7号旭化成
工業株式会社内
⑦ 出 願 人 旭化成工業株式会社
大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明 細 書

1 発明の名称

セルロースドープから得られる繊維及びフィルム

2 特許請求の範囲

1 5～20重量%のセルロースと95～80重量%の塩化亜鉛水溶液より構成されるドープであり、かつ塩化亜鉛水溶液に占める塩化亜鉛が少なくとも50重量%である事を特徴とするセルロースドープ

2 ドープが光学異方性を示すことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のセルロースドープ

3 少なくとも67重量%の塩化亜鉛を含む水溶液とセルロースからなる混合物を80～105℃の温度に保持した状態で、塩化亜鉛水溶液の濃度を少なくとも50重量%以上に保持するのに必要な量の水を滴下することを特徴とするセルロースドープの製造方法

4 5～20重量%のセルロースと95～80重量%の塩化亜鉛水溶液より構成されるドープであり、

かつ塩化亜鉛水溶液に占める塩化亜鉛が少なくとも50重量%であるセルロースドープを湿式紡糸または空中吐出湿式紡糸して得られる繊維及びフィルム

3 発明の詳細な説明

本発明は、セルロースドープを用いて成る繊維及びフィルムに関する。更に詳しくはセルロースの新規な溶解方法、得られるドープ及びそのドープを紡糸して製造される繊維またはフィルムに関するものである。

セルロースを溶解して得られるドープから、衣料、医用あるいは産業資材等の分野に使用される繊維やフィルムが製造されていることは周知のとおりである。特にビスコース法や銅アンモニアレーヨン法は、その代表的なものである。しかしながら、これらの方法は、使用する薬品が人体に対して、極めて有害であること、廃棄物が公害の原因になるためその廃棄には特別な処理を要する等の問題があり、その将来性が非常に憂慮されている。

一方、セルロースは天然に存在する豊富な資源であり、原料供給の困難が将来予想される石油化学工業製品と異なり、その有用性は将来増々高まることが予想される。従つて、ビスコース法や銅アンモニアレーヨン法にかわる無公害で、しかも、工業的に計算の合う新規なセルロース繊維やフィルム製造法の確立が現在最も希求されている。

セルロースを利用して、繊維やフィルムを製造するためには、セルロースを溶解して紡糸に適する溶液にする必要がある。現在工業的に採用されている、ビスコース法や銅アンモニア法の他に、古くからセルロースを溶解する方法として知られている方法の一つに、塩類の熱溶液がある。しかしながら、これらの塩類の熱溶液は、セルロースを加水分解すること、成形に適した良好な性質が発現する高い濃度でセルロースを溶解することができない等の理由によつて、工業的に採用されていない。

本発明者らは、これらの塩類は、毒性がなく、しかも安価であるという、優れた点を生かし、上

びフィルム

本発明の目的とするところは、成形に適し、しかも経済的に優れたセルロースドープとその製造方法及びドープを用いて成る繊維又はフィルムを提供することにある。

従来セルロースの塩化亜鉛溶液はその溶解方法とともに知られているが比較的重合度の高いセルロースを5重量%以上含むセルロース溶液は知られていない。又、その溶解方法についても80重量%以上の塩化亜鉛を含む水溶液を110℃以上に保持しながら溶解する為、セルロースの解重合が起り又溶液は褐色を呈する。未溶解セルロースが残存する等の為、成形用ドープとして不適格であり、通常溶解されているセルロースも2~3重量%と低く成形に際しての経済性も著しく低い。本発明者等は先に述べた考え方及び上記従来技術の欠点を検討し、未溶解セルロースがなく、しかもセルロースを5重量%以上含む無色透明で成形に適したドープの製造方法を見出し本発明に至つたものである。

特開昭58-151217(2)
述べた問題点を解決することができれば十分工業的に採用可能であるという観点にたち、鋭意検討を重ねた結果本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明の要旨は次のとおりである。

- ① 5~20重量%のセルロースと95~80重量%の塩化亜鉛水溶液より構成されるドープであり、かつ塩化亜鉛水溶液に占める塩化亜鉛が少なくとも50重量%である事を特徴とするセルロースドープ
- ② 少なくとも67重量%の塩化亜鉛を含む水溶液とセルロースからなる混合物を80~105℃の温度に保持した状態で、塩化亜鉛水溶液の濃度を少なくとも50重量%以上に保持するのに必要な量の水を滴下することを特徴とする、セルロースドープの製造方法
- ③ 5~20重量%のセルロースと95~80重量%の塩化亜鉛水溶液より構成されるドープであり、かつ塩化亜鉛水溶液に占める塩化亜鉛が少なくとも50重量%であるセルロースドープを湿式紡糸または空中吐出湿式紡糸して得られる繊維及

即ち、本発明は少なくとも67重量%の塩化亜鉛水溶液とセルロースからなる混合物を80~105℃の温度に保持した状態で、塩化亜鉛水溶液の塩化亜鉛濃度を少なくとも50重量%以上に保持するのに必要な量の水を滴下することによつて、セルロースを溶解することを特徴とする。

セルロースを溶解する塩として知られているものには、 ZnCl_2 の他に、 LiI 、 LiCNS 、 $\text{Ca}(\text{CNS})_2$ 、 $\text{Hg}(\text{CNS})_2$ 、 KCN 等がある。これらの塩類の水溶液も本発明の方法によつて、セルロースを溶解することが可能であるが、経済性及び、より高濃度でセルロースを溶解できる点で最も好適にセルロースを溶解し、紡糸に好適な溶液を供与できるのは ZnCl_2 水溶液である。セルロース溶解の第1段階で使用される ZnCl_2 水溶液の濃度は少なくとも67重量%であることが好ましい。この濃度より低い ZnCl_2 水溶液を用いると後の水添加によるセルロースとの溶解が不十分となり、未溶解物が多く残り、得られる溶液は、成形に適する曳糸性が欠如し、未溶解物の口過が極めて困難で紡糸に適さ

ない。さらけ好適に使用される濃度範囲は、75～85重量多である。

次に調製された $ZnCl_2$ 水溶液にセルロースを投入する。セルロースとしては、綿、パルプ等の天然セルロースが好んで用いられるが、再生セルロース等を用いてもよく、特に限定されるものではない。67重量多の $ZnCl_2$ 水溶液とセルロースの混合物に水を加えて最終的に得られる紡糸用の溶液中のセルロースの重量分率は、5～20多である。これより低い濃度の溶液は、当然容易に調整され得るが紡糸に必要な曳糸性や、凝固能が不足して紡糸用のドープとして不適当である。また、高い濃度では、未溶解のセルロースが多くなり紡糸に不適当となる。 $ZnCl_2$ 水溶液を均一にセルロースに浸透させるために遠心力を使用する場合や、多量の $ZnCl_2$ 水溶液に浸漬して、好適な濃度まで圧搾する場合もある。セルロースの溶液中に占める割合は、使用するセルロースの平均重合度によつて決定され、一般的に高重合度のもの程低濃度で使用される。特に数平均重合度が600以上のセル

ロースを用いる場合は、セルロースが8重量多以上の溶液で流動複屈折が出現する。この流動複屈折は、偏光顕微鏡のクロスニコル下で、スライドガラスの上に溶液を置き、その上にカバーガラスを置いて、このカバーガラスを軽く押え、せん断応力を与えることによつて、容易に観察することができる。この流動複屈折が容易に出現するため、本発明の溶液から得られる繊維は、延伸工程なしで繊維が配向し、好適な物性をもつ繊維が得られる。このような低濃度で流動複屈折が出現することも本発明の特徴であり、これは、セルロースを溶解した時のセルロースの分解・劣化がほとんどないために、平均重合度の高いものでは、異方性も大となり流動複屈折も出現し易くなるものと予想される。

セルロース溶解に関する本発明の最大の特徴はセルロースと67重量多以上の $ZnCl_2$ 水溶液との混合物を80～105℃の温度範囲に保持し、しかるのち、水を滴下することにある。保持温度は好適には80～100℃の温度範囲が使用される。これより

低い温度では、セルロースの溶解が困難となり、高い場合は、セルロースの分解・劣化が生じる。また、この温度での保持時間は通常数分～30分の間である。保持時間を長くするとセルロースの分解・劣化が促進される恐れがある。この温度に保持している間、セルロースの形態は、最初に投入した形態を保持したままである。保持時間を長くすると部分溶解が生じる場合もある。

次に、80～105℃の温度範囲に保持されたセルロースを含む $ZnCl_2$ 水溶液に水を滴下し、攪拌することによつて、セルロースは急速に溶解する。滴下する水の温度は特に限定されるものではない。滴下する水の量は、セルロースを除いた $ZnCl_2$ 水溶液の濃度が水を滴下後、加熱による水分の蒸発がないと仮定して、少なくとも50重量多になるようにすべきである。水の量が多い場合にはセルロースを完全に溶解することができない。好適な水の滴下量は、水を滴下後のセルロースを除いた $ZnCl_2$ 水溶液の濃度が、60～75重量多となるように設定される。この水を滴下することによつて、

セルロースは、急速に溶解し、均一で高濃度の紡糸に適する溶液が得られる。

以下、実施例によつて本発明をさらに詳しく説明する。

実施例1

本実施例は、市販のセルロースから均一な溶液が得られることを示す。

塩化亜鉛11gを水3gに溶解し、塩化亜鉛水溶液を調製した。これに市販のレオニアパルプ1g (DP=1200)を加え、ヒータで加熱して、98℃に昇温した。3分経過後、攪拌しながら、室温の水4gを滴下した。セルロースは急速に溶解し、均一な溶液となつた。この溶液を偏光顕微鏡のクロスニコル下白色光で観察すると視野は暗黒で未溶解物は全くなかつた。続いて、カバーガラスを指で押して、せん断力を溶液に与えると、視野は明るく輝き、流動複屈折が観察された。

実施例2

本実施例は遠心力を利用することによつて高濃度で均一な溶液が得られることを示す。

塩化亜鉛11gを水3gに溶解し、市販のレオニアパルプ(DP=1200)1.2gを加え、次に塩化亜鉛水溶液をセルロースに均一に浸透させるために遠心分離機に投入し、遠心効果1000で10分間、遠心力を付与した。遠心分離機から取り出した $ZnCl_2$ 水溶液とセルロースの混合物を、90℃に加熱し、5分間この温度に保持した後、攪拌しながら、25℃の水4gを滴下した。透明で、褐色に着色していない均一な溶液が得られた。この溶液も、偏光顕微鏡のクロスニコル下で流動複屈折を示した。

実施例3

本実施例は、圧搾によつて、 $ZnCl_2$ 水溶液をセルロースに均一に浸透させ、均一な溶液が得られることを示す。

$ZnCl_2$ 100gを水20gに溶解して $ZnCl_2$ 水溶液を調製した。これに市販のレオニアパルプ2gを開繊して浸漬した。1時間放置後、セルロースを引き上げ、余分な $ZnCl_2$ 水溶液を口過で除去した後、口紙の間にセルロースをはさみ、卓上型のプレス機を用い、50kg/cm²、5分間圧搾を行なつた。

て温度を93℃に保持した。5分間この状態を保持した後、攪拌しながら、25℃の水30gを徐々に滴下し、セルロースを溶解した。透明で均一なセルロースの溶液が得られた。このときの重量測定から、溶解過程で30gの水が蒸発していることが判明し、全重量に対するセルロースの重量分率は6.25%となつていた。この溶液を偏光顕微鏡のクロスニコル下で観察すると、せん断力をかけると視野が明るく輝き、流動複屈折が確認された。せん断力のない場合は、視野は暗黒で未溶解物はほとんどなかつた。

次にこの溶液をスタリュー式の小型試験紡糸機に投入し、紡糸を行なつた。紡糸条件は、巻取速度20m/min、ドラフト40、3mmのエアギャップで空中吐出型紡糸を行なつた。凝固浴は、一次凝固をアルコール、二次凝固を水とし、いずれも室温であつた。紡筒、紡口の温度も室温であつた。得られた繊維は、延伸工程なしで配向を有しており、複屈折率 $\Delta n=0.0025$ であつた。また引張強度は1.5g/d、伸度は18%であつた。

セルロースを取り出して計量したところセルロース/ $ZnCl_2$ 水溶液の重量比は約1/3であつた。これを、100℃に加熱し、3分間この温度に保持した後、攪拌しながら8gの水を滴下し、セルロースを溶解し、均一な溶液を得た。

実施例4

本実施例は、市販の微結晶セルロース(DP=250)から、高濃度の均一な溶液が得られることを示す。

$ZnCl_2$ 10gを水2gに溶解した。この水溶液に4gの粉末状の微結晶セルロースを投入した。次にこれを93℃に加熱し、3分間放置後、攪拌しながら、室温の水4gを滴下してセルロースを溶解した。得られた溶液は透明で均一であつた。

実施例5

本実施例は、市販のセルロースから調製された溶液から、繊維を製造する方法を示す。

$ZnCl_2$ 110gを水30gに溶解し、塩化亜鉛水溶液を調製した。これに市販のレオニアパルプ(DP=1200)10gを開繊して投入した。次に加熱し

実施例6

KCNBを95重量%含む水溶液10gに重合度300に調製した木材パルプ(α化度95%以上)1gを混合し、85℃にて30分攪拌した。これに水3.2gを加えて攪拌したところセルロースは急速に溶解した。他方KCNBの72重量%水溶液に13.2gに1gのセルロースを混合し、120℃に30分間保持したが高度に膨潤し、一部は褐色となり低分子化して溶解したが均一なドープを得ることは出来なかつた。

比較例1

本比較例は、塩の熱溶液がセルロースの分解を伴うことなく高濃度でセルロースを好適に溶かすことができないことを示す。

塩化亜鉛11gを水3gに溶解したこの溶液を100℃に加熱し、市販のレオニアパルプ1gを投入したが溶解は起らなかつた。さらに温度を上昇させ120℃にすると、セルロースは分解を伴って溶解し、褐色の溶液となつた。しかし、溶液は粘度が極めて低く、著しいセルロースの分解・劣化

が発生し、紡糸用の原料として使用できないものであつた。この溶液は偏光顕微鏡のクロスニコル下で、せん断力を付与しても流動複屈折を示さなかつた。

比較例 2

本比較例は、最初に調製される ZnCl_2 水溶液の濃度が低い場合、溶液が作製できないことを示す。

ZnCl_2 8 g を水 4 g に溶解し、 ZnCl_2 水溶液を調製した。これに、市販のレオニアパルプ 1 g を投入し、温度を 95℃ に保持した。5 分後、攪拌しながら水 4 g を滴下したが、セルロースはほとんど溶解しなかつた。

以上の如く、本発明によれば、毒性のない、無公害な塩水溶液から、紡糸に好適なセルロースの溶液が得られ、各種用途に有用な繊維やフィルムが製造可能であり、将来の繊維産業の発展に非常に有用である。

特許出願人 旭化成工業株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **58151217 A**

(43) Date of publication of application: **08.09.83**

(51) Int. Cl

B29D 7/00
C08L 1/00

(21) Application number: **57034068**

(22) Date of filing: **05.03.82**

(71) Applicant: **ASAHI CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **KAJITA SHUJI**
OKAJIMA KUNIIKO

(54) FIBER AND FILM OBTAINED FROM CELLULOSE DOPE

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide fiber and film capable of being obtained in pollution-free and industrial economical condition, by keeping a temperature of the mixtures having a specified concentration of aqueous solution of zinc-chloride and cellulose within a fixed range of temperature and by spinning from dope composed of the dissolution of cellulose by adding a specified amount of water thereto.

CONSTITUTION: The mixtures of aqueous solution containing 67wt% zinc-chloride and of cellulose are kept at a temperature of 80W105°C, and the cellulose is dissolved by dropping thereto a quantity of water enough to keep a concentration of aqueous solution of zinc-chloride at not less than 50wt% and by mixing. The dope, with optical anisotropy composed 5W20wt% the obtained cellulose and the aqueous solution of 95W80wt% zinc-chloride is spinned by wet spinning or air-spilting out wet spinning. Thus, the aimed fiber and film may be obtained.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)